

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
7. September 2001 (07.09.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/64792 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: C08L 81/06,
77/00

(DE). WARZELHAN, Volker [DE/SG]; 58 Taman
Nakhoda, Singapore 257772 (SG). BREINER, Ulrike
[DE/DE]; Spessartstrasse 7, 68642 Bürstadt (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/02192

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
27. Februar 2001 (27.02.2001)

(81) Bestimmungsstaaten (national): JP, US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 09 647.6 1. März 2000 (01.03.2000) DE

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder: und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WEBER, Martin
[DE/DE]; Diedesfelder Strasse 26, 67487 Maikammer



WO 01/64792 A1

(54) Title: MOULDING COMPOUNDS BASED ON POLYARYLENE ETHER SULFONES AND POLYAMIDES WITH PIPERIDINE END GROUPS

(54) Bezeichnung: FORMMASSEN AUF DER BASIS VON POLYARYLENETHERSULFONEN UND POLYAMIDEN MIT PIPERIDINENDGRUPPEN

(57) Abstract: The invention relates to moulding compounds containing A) at least one polyarylene ether sulfone, B) at least one polyamide containing at least one piperidine end group and optionally, C) at least one filler, D) at least one impact-modifying rubber, E) at least one additive and F) at least one copper halide.

(57) Zusammenfassung: Formmassen, enthaltend A) mindestens ein Polyarylenethersulfon, B) mindestens ein Polyamid, enthaltend mindestens eine Piperidinendgruppe, sowie gewünschtenfalls darüber hinaus C) mindestens einen Füllstoff, D) mindestens einen schlagzähmodifizierenden Kautschuk, E) mindestens einen Zusatzstoff und F) mindestens ein Kupferhalogenid.

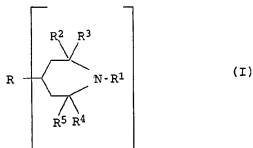
Formmassen auf der Basis von Polyarylenethersulfonen und Polyamiden mit Piperidinendgruppen

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Formmassen, die

- A) mindestens ein Polyarylenethersulfon,
 10 B) mindestens ein Polyamid, enthaltend mindestens eine Endgruppe abgeleitet von einer Piperidinverbindung der allgemeinen Formel

15



20

worin

- 25 R eine amidbildende Gruppe R^7 oder eine funktionelle Gruppe R^8 , die 1-4 gleiche oder unterschiedliche amidbildende Gruppen R^7 trägt,
 R^1 H, C_1 - C_{20} -Alkyl, Cycloalkyl, Benzyl, OR^6 mit
 R^6 H, C_1 - C_{20} -Alkyl, Cycloalkyl, Benzyl
 30 R^2, R^3, R^4, R^5 unabhängig voneinander C_1 - C_{10} -Alkyl, wobei R^1, R^2, R^3, R^4 und R^5 unterschiedlich oder gleich sein können
 R^7 ausgewählt ist der Gruppe bestehend aus $-(NHR^9)$, wobei R^9 H, eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen, eine Cycloalkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen oder eine Alkylengruppe mit 2 bis 20 C-Atomen ist, Carboxyl und Carboxylsäurederivate
 35

sowie gewünschtenfalls darüber hinaus

- 40 C) mindestens einen Füllstoff
 D) einen oder eine Mischung unterschiedlicher schlagzähmodifizierender Kautschuke
 45 E) einen oder eine Mischung unterschiedlicher Zusatzstoffe enthalten.

Darüber hinaus betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der Formmassen sowie deren Verwendung zur Herstellung von Formteilen und die Formteile daraus.

- 5 Formmassen auf der Basis von Polyarylenethersulfonen und Polyamiden sind hinlänglich bekannt. Etliche bekannte Formmassen weisen zwar gute thermische Beständigkeiten auf, werden aber Formteile daraus über längere Zeiträume oberhalb von 150 °C beansprucht, fällt das Niveau der mechanischen Eigenschaften ab.
- 10 Aus der nicht vorveröffentlichten DE-P 19839331.8 gehen Formmassen aus Polyarylenethersulfonen und hochmolekularen, aliphatischen Polyamiden hervor, die ein deutlich verbesserte Langzeitwärmealterungsverhalten zeigen.
- 15 Es war bekannt, daß Polyamide, die mindestens eine Endgruppe aufweisen, die sich von Piperidinverbindungen ableiten, sich für die Herstellung von Fasern eignen. Auch wurde gezeigt, daß sie bei kurzfristiger Wärmebelastung (wie sie z.B. beim Recken von Fasern auftreten) hitzestabiler sind als vergleichbare Polyamide ohne diese Endgruppen (WO 95/28443, WO 99/41297, DE-A 198 12 135).
- 20

- Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, die thermische Beständigkeit von Formmassen auf der Basis von Polyarylenethern und
- 25 Polyamiden zu verbessern. Insbesondere sollten die daraus erhältlichen Formkörper Dauerbelastungen, insbesondere im Langzeitbereich von tausend oder mehr Stunden, bei Temperaturen oberhalb von 150 °C überstehen, ohne daß sich ihre mechanischen Eigenschaften wesentlich verschlechtern. Gleichzeitig sollten die Form-
- 30 massen noch möglichst leicht verarbeitbar sein. Sie sollten vor allem gute Fließfähigkeiten aufweisen, jedoch in der Wärme noch formbeständig bleiben. Eine weitere Anforderung an die Formmassen war, daß sie einfach und wirtschaftlich herstellbar und sein sollten.
- 35 Diese Aufgabe wird von den eingangs definierten Formmassen, die im Folgenden näher beschrieben sind, erfüllt.

Komponente A

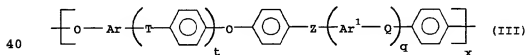
- 40 Der Anteil der Komponente A an den erfindungsgemäßen Formmassen kann in weiten Bereichen variieren. Bevorzugte erfindungsgemäße Formmassen enthalten die Komponente A in Mengen von 1 bis 99, insbesondere von 5 bis 95 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht
- 45 von A bis E. Besonders bevorzugte Formmassen enthalten von 7,5

bis 92,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von A bis E, der Komponente A.

Als Komponente A wird erfindungsgemäß ein Polyarylenethersulfon eingesetzt. Es können auch Mischungen aus zwei oder mehreren unterschiedlichen Polyarylenethersulfonen als Komponente A eingesetzt werden.

- Die Arylengruppen der Polyarylenethersulfone A können gleich oder verschieden sein und unabhängig voneinander einen aromatischen Rest mit 6 bis 18 C-Atomen bedeuten. Beispiele geeigneter Arylreste sind Phenylen, Bisphenylen, Terphenylen, 1,5-Naphthylen, 1,6-Naphthylen, 1,5-Anthrylen, 9,10-Anthrylen oder 2,6-Anthrylen. Darunter werden 1,4-Phenylen und 4,4'-Biphenylen bevorzugt.
- Vorzugsweise sind diese aromatischen Reste nicht substituiert. Sie können jedoch einen oder mehrere Substituenten tragen. Geeignete Substituenten sind beispielsweise Alkyl-, Arylalkyl-, Aryl-, Nitro-, Cyano- oder Alkoxygruppen sowie Heteroaromaten wie Pyridin und Halogenatome. Zu den bevorzugten Substituenten zählen Alkylreste mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen wie Methyl, Ethyl, i-Propyl, n-Hexyl, i-Hexyl, C₁- bis C₁₀-Alkoxyreste wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, n-Butoxy, Arylreste mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen wie Phenyl oder Naphthyl sowie Fluor und Chlor. Des Weiteren sind Substituenten bevorzugt, die durch Reaktion der Polyarylenethersulfone mit einer reaktiven Verbindung, die neben einer C,C-Doppel- oder Dreifachbindung eine bzw. mehrere Carbonyl-, Carbonsäure, Carboxylat-, Säureanhydrid, Säureamid-, Säureimid-, Carbonsäureester-, Amino-, Hydroxyl-, Epoxi-, Oxazolin-, Urethan-, Harnstoff-, Lactam- oder Halogenbenzylgruppe erhältlich sind. Die Arylengruppen der Polyarylenether können neben -SO₂-, z.B. über -O-, -S-, -SO-, -CO-, -N=N-, -COO-, einen Alkylenrest, der gewünschtenfalls substituiert sein kann, oder eine chemische Bindung miteinander verknüpft sein.

- Bevorzugte erfindungsgemäß brauchbare Polyarylenethersulfone (Komponente A) sind aufgebaut aus wiederkehrenden Einheiten der Formel III



worin

- x für 0,5 oder 1 steht,
t und q unabhängig voneinander für 0, 1, 2 oder 3 stehen,

4

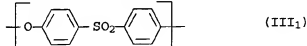
Q, T, Y und Z unabhängig voneinander jeweils eine chemische Bindung oder eine Gruppe, ausgewählt unter -O-, -S-, -SO₂-, S=O, C=O, -N=N-, -R^aC=CR^b- und -CR^cCR^d-, bedeuten, wobei R^a und R^b unabhängig voneinander jeweils für ein Wasserstoffatom oder eine C₁-C₁₂-Alkylgruppe stehen und R^c und R^d unabhängig voneinander jeweils für ein Wasserstoffatom oder eine C₁-C₁₂-Alkyl-, C₁-C₁₂-Alkoxy- oder C₆-C₁₈-Arylgruppe stehen, wobei R^c und R^d gegebenenfalls unabhängig voneinander mit Fluor- und/oder Chloratomen substituiert sind oder gegebenenfalls zusammen mit dem C-Atom an das sie gebunden sind, eine C₃-C₁₂-Cycloalkylgruppe bilden, die gegebenenfalls mit einer oder mehreren C₁-C₆-Alkylgruppen substituiert ist, mit der Maßgabe, daß mindestens eine der Gruppen T, Q und Z für -SO₂- oder C=O steht und, wenn t und q für 0 stehen, Z für -SO₂- steht,

Ar und Ar¹ unabhängig voneinander für C₆-C₁₈-Arylengruppen stehen, wobei diese gegebenenfalls mit C₁-C₁₂-Alkyl-, C₆-C₁₈-Aryl-, C₁-C₁₂-Alkoxygruppen oder Halogenatomen substituiert sind,

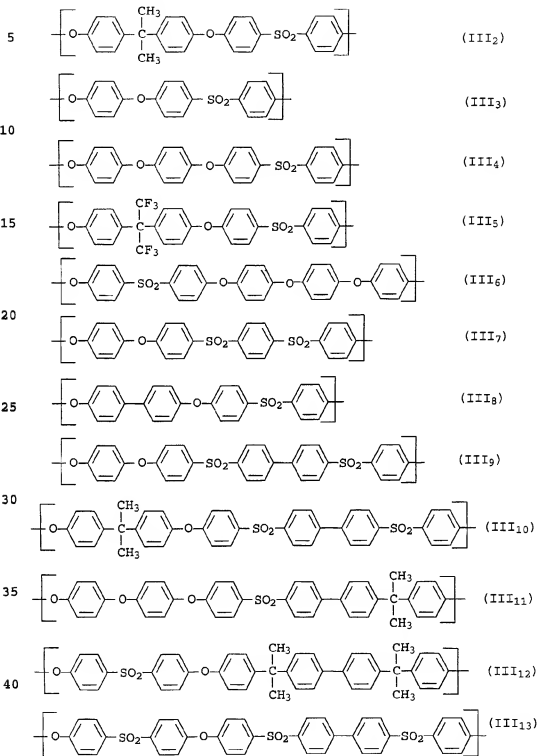
Es können auch verschiedene Einheiten der Formel III statistisch oder in Blöcken verteilt im Polyarylenethersulfon vorliegen.

Geeignete Verfahrensbedingungen zur Synthese von Polyarylenethersulfonen sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise in EP-A 0 113 112 und EP-A 0 135 130 beschrieben. Besonders geeignet ist die Umsetzung der Monomeren in aprotischen polaren Lösungsmitteln in Gegenwart von wasserfreiem Alkalicarbonat. Eine besonders bevorzugte Kombination ist N-Methylpyrrolidon als Lösungsmittel und Kaliumcarbonat als Katalysator. Die Umsetzung in der Schmelze ist ebenfalls bevorzugt. Beispiele für geeignete Polyarylenethersulfone A sind solche, mit mindestens einer der folgenden wiederkehrenden Struktureinheiten III₁ bis III₁₅:

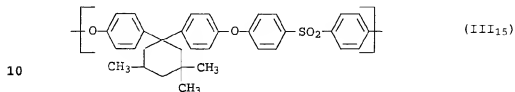
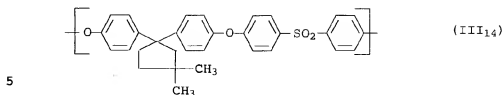
für x=0,5 in Formel III:



für x=1 in Formel III:

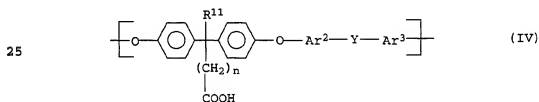
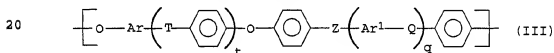


6



Als besonders bevorzugte Einheiten der Formel III sind zu nennen
Einheiten der Formeln III₁ und III₂, welche einzeln oder im
15 Gemisch vorliegen können.

Carboxylgruppen-haltige Polyarylenethersulfone mit wiederkehren-
den Strukturelementen der Formeln III und IV



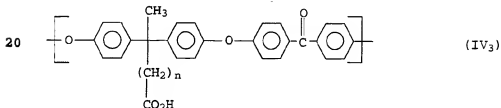
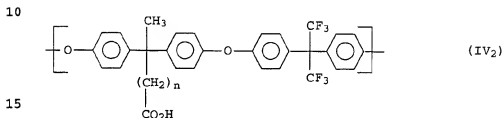
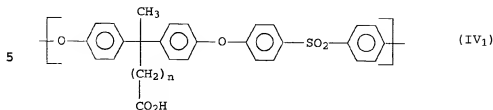
30 worin die Variablen die oben angegebenen Bedeutungen haben und

- R¹¹ für H, C₁-C₆-Alkyl, oder -(CH₂)_n-COOH steht und
s jeweils für eine ganze Zahl von 0 bis 10 steht und
Ar² und Ar³ unabhängig voneinander gleich oder verschieden sein
35 können und die gleiche Bedeutung wie oben für Ar und Ar¹
angegeben haben, aber unabhängig von Ar und Ar¹ sind,

zählen nach einer Ausführungsform zu den bevorzugten Polyarylen-
ethersulfonen, insbesondere in Mischung mit Polyarylenether-
40 sulfonen, die inerte Gruppen enthalten.

Beispielsweise sind diese Carboxylgruppen enthaltenden Poly-
arylenether zugänglich in Anlehnung an die EP-A-0 185 237 sowie
nach den von I.W. Parsons et al., in Polymer, 34, 2836 (1993) und
45 T. Koch, H. Ritter, in Macromol. Phys. 195, 1709 (1994) beschrie-
benen Verfahren.

Beispiele für geeignete Strukturelemente IV sind:



25 worin r jeweils für eine ganze Zahl von 0 bis 4 steht.

Die säuregruppenhaltigen Polyarylenethersulfone weisen Viskositätszahlen von etwa 15 bis 80 ml/g auf (bestimmt in 1%iger NMP-Lösung bei 25°C). Wenn diese säuregruppenhaltigen Polyarylenethersulfone eingesetzt werden, beträgt der Anteil freier Säuregruppen in der Komponente A bevorzugt 0,05 bis 25, vorzugsweise 0,1 bis 20 und insbesondere 0,1 bis 15 Mol-%, wobei die Bestimmung des Anteils an Säuregruppen, wie bei I.W. Parsons et al., Polymer, 34, 2836 (1993) beschrieben, durch ¹H-NMR erfolgt.

Die Polyarylenethersulfone A können auch Co- oder Blockcopolymere sein, in denen Polyarylenethersulfonsegmente und Segmente von anderen thermoplastischen Polymeren, wie Polyestern, aromatischen Polycarbonaten, Polyestercarbonaten, Polysiloxanen, Polyimiden oder Polyetherimiden vorliegen. Die Molekulargewichte (Zahlenmittel) der Blöcke bzw. der Pfropfarme in den Copolymeren liegen in der Regel im Bereich von 1 000 bis 30 000 g/mol. Die Blöcke unterschiedlicher Struktur können alternierend oder statistisch angeordnet sein. Der Gewichtsanteil der Polyarylenethersulfone in den Co- oder Blockcopolymeren beträgt im allgemeinen mindestens 10 Gew.-%. Der Gewichtsanteil der Polyarylenethersulfone kann bis zu 97 Gew.-% betragen. Bevorzugt werden Co- oder Blockcopolymere

mit einem Gewichtsanteil an Polyarylenethersulfonen mit bis zu 90 Gew.-%. Besonders bevorzugt werden Co- oder Blockcopolymere mit 20 bis 80 Gew.-% Polyarylenethersulfonen.

- 5 Im allgemeinen weisen die Polyarylenethersulfone mittlere Molekulargewichte M_n (Zahlenmittel) im Bereich von 5 000 bis 60 000 g/mol und relative Viskositäten von 0,20 bis 0,95 dl/g auf. Die relativen Viskositäten werden je nach Löslichkeit der Polyarylenethersulfone entweder in 1 gew.-%iger N-Methylpyrrolidon-Lösung,
10 in Mischungen aus Phenol und Dichlorbenzol oder in 96%iger Schwefelsäure bei jeweils 20°C bzw. 25°C gemessen.

- Je nach Synthesebedingungen können die Polyarylenethersulfone unterschiedliche Endgruppen aufweisen. Darunter sind solche, die
15 sich gegenüber der Komponente B inert verhalten und solche, die mit funktionellen Gruppen der Polyamide B, insbesondere den Amino- und Carboxylgruppen reagieren können.

- Zu den inerten Endgruppen zählen Halogen-, insbesondere Chlor-,
20 Alkoxy-, vor allem Methoxy- oder Ethoxy-, Aryloxy- bevorzugt Phenoxy oder Benzyloxygruppen. Als Beispiele für reaktive Gruppen sind Hydroxy-, Amino-, Anhydrid-, Epoxy- oder Carboxylgruppen zu nennen. Darunter sind Polyarylenethersulfone mit Amino-, Anhydrid oder Epoxyendgruppen oder deren Mischungen besonders bevorzugt.
25

- Polyarylenethersulfone A mit Hydroxyendgruppen können beispielsweise durch geeignete Wahl des molaren Verhältnisses zwischen Dihydroxy- und Dichlormonomeren hergestellt werden (siehe z.B. McGrath et al Polym. Eng. Sci. 17, 647 (1977); Elias "Makromole-
30 küle 4. Aufl. (1981) Seiten 490 bis 493, Hüftig & Wepf.-Verlag, Basel).

- Polyarylenethersulfone A, die Aminoendgruppen aufweisen können z.B. dadurch erhalten werden, daß z.B. p-Aminophenol während der
35 Polymerisation zugegen ist (J.E. Mc. Grath, Polymer 30, 1552 (1989)).

- Die Herstellung von Anhydridendgruppen enthaltenden Polyarylenethersulfonen ist z.B. in der DE-A 44 29 107 beschrieben.

- 40 Polyarylenethersulfone mit Epoxidendgruppen lassen sich aus Polyarylenethersulfonen mit OH-Endgruppen herstellen. Hierzu können letztere beispielsweise mit geeigneten Verbindungen, die Propylenoxidgruppen aufweisen oder aus denen Propylenoxidgruppen
45 zugänglich sind, bevorzugt Epichlorhydrin, umgesetzt werden.

Die Umsetzung der hydroxyterminierten Polyarylenethersulfone mit Epichlorhydrin findet bevorzugt bei Temperaturen im Bereich von 30 bis 200°C in einem Lösungsmittel statt. Als Lösungsmittel eignen sich dabei z.B. ein aliphatisches oder aromatisches Sulfoxid oder Sulfon oder auch N-Methylpyrrolidon. In der Regel wird die Reaktion in schwach basischem Milieu durchgeführt, um einer Ringöffnung der Epoxigruppen möglichst vorzubeugen.

Gemäß einer Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen Polyarylenethersulfone A, die im wesentlichen frei von reaktiven Endgruppen sind. Es können jedoch nach einer bevorzugten Ausführungsform auch Mischungen verschiedener Polyarylenethersulfone mit inerten und reaktiven Endgruppen eingesetzt werden. Der Anteil der Polyarylenethersulfone mit reaktiven Endgruppen kann von 0,5 bis 75, bevorzugt von 1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Komponente A, betragen.

Komponente B

Der Anteil der Komponente B an den erfindungsgemäßen Formmassen kann in weiten Bereichen variieren. Bevorzugte erfindungsgemäße Formmassen enthalten die Komponente B in Mengen von 1 bis 99, insbesondere von 5 bis 95 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von A bis F. Besonders bevorzugte Formmassen enthalten von 7,5 bis 92,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von A bis F, der Komponente B.

Als Komponente B wird erfindungsgemäß ein Polyamid eingesetzt, von dessen Endgruppen mindestens eine sich von einer Piperidinverbindung ableitet. Es können auch Mischungen aus zwei oder mehreren unterschiedlichen Polyamiden als Komponente B eingesetzt werden. Beispielsweise können Polyamide unterschiedlicher Grundstruktur aber gleicher Endgruppe verwendet werden. Es ist aber auch möglich Polyamide mit gleichem Grundgerüst und Endgruppen einzusetzen, die sich von unterschiedlichen Piperidinverbindungen ableiten. Des weiteren ist es möglich, Mischungen aus Polyamiden zu verwenden, die unterschiedliche Gehalte an Endgruppen aufweisen, die sich von den Piperidinverbindungen ableiten.

Unter Polyamiden werden Homopolymere oder Copolymere von synthetischen langkettigen Polyamiden verstanden, die als wesentlichen Bestandteil wiederkehrend Amid-Gruppen in der Polymer-Hauptkette aufweisen. Beispiele solcher Polyamide sind Nylon 6 (Polycaprolactam), Nylon 6,6 (Polyhexamethylenadipamid), Nylon 4,6 (Polytetramethylenadipamid), Nylon 6,10 (Polyhexamethylensebacamid), Nylon 7 (Polyantholactam), Nylon 11 (Polyundecanolactam), Nylon

12 (Polydodecanolactam). Diese Polyamide tragen bekanntermaßen
den generischen Namen Nylon.

Die Herstellung von Polyamiden kann prinzipiell nach zwei Verfah-
5 ren erfolgen.

Bei der Polymerisation aus Dicarbonsäuren und Diaminen, wie auch
bei der Polymerisation aus Aminosäuren reagieren die Amino- und
Carboxyl-Endgruppen der Ausgangsmonomere oder Ausgangsoligomere
10 miteinander unter Bildung einer Amid-Gruppe und Wasser. Das Was-
ser kann anschließend von der Polymermasse entfernt werden. Bei
der Polymerisation aus Carbonsäureamiden reagieren die Amino- und
Amid-Endgruppen der Ausgangsmonomere oder Ausgangsoligomere mit-
einander unter Bildung einer Amid-Gruppe und Ammoniak. Der Ammo-
15 niak kann anschließend von der Polymermasse entfernt werden.

Als Ausgangsmonomere oder Ausgangsoligomere zur Herstellung von
Polyamiden eignen sich beispielsweise

- 20 (1) C_2 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_3 - bis C_{18} - Aminosäuren, wie
6-Aminocapronsäure, 11-Aminoundecansäure, sowie deren Dimere,
Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,
- (2) C_2 - bis C_{20} - Aminosäureamiden, wie 6-Aminocapronsäureamid,
25 11-Aminoundecansäureamid sowie deren Dimere, Trimere, Tetra-
mere, Pentamere oder Hexamere,
- (3) Umsetzungsprodukte von
(3a) C_2 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_2 - bis C_{12} - Alkyldiaminen,
30 wie Tetramethyldiamin oder vorzugsweise
Hexamethyldiamin,
mit
(3b) einer C_2 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_2 - bis C_{14} -
aliphatischen Dicarbonsäure, wie Sebacinsäure,
35 Decandicarbonsäure oder Adipinsäure,
sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexa-
mere,
- (4) Umsetzungsprodukte von (3a),
40 mit
(4b) einer C_8 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_8 - bis C_{12} -
aromatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate ,
beispielsweise Chloride, wie 2,6-
Naphthalindicarbonsäure, vorzugsweise Isophthalsäure
45 oder Terephthalsäure,

sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,

(5) Umsetzungsprodukte von (3a)

5 mit

(5b) einer C₉ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₉ - bis C₁₈ - arylaliphatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie o-, m- oder p-Phenylendiessigsäure,

10 sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,

(6) Umsetzungsprodukte von

15 (6a) C₆ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₆ - bis C₁₀ - aromatischen Diamin, wie m- oder p-Phenylendiamin,

mit (3b),

sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,

20 (7) Umsetzungsprodukte von

(7a) C₇ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₈ - bis C₁₈ -

arylaliphatischen Diaminen, wie m- oder p-Xylylendiamin,

mit (3b),

sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,

25 (8) Monomere oder Oligomere eines C₂ - bis C₂₀ - vorzugsweise C₂ - bis C₁₈ - arylaliphatischen oder vorzugsweise aliphatischen Lactams, wie Enantholactam, Undecanolactam, Dodecanolactam
30 oder Caprolactam,

sowie Homopolymere, Copolymere oder Mischungen solcher Ausgangsmomere oder Ausgangsoligomere.

35 Bevorzugt sind dabei solche Ausgangsmomere oder Ausgangsoligomere, die bei der Polymerisation zu den Polyamiden Nylon 6, Nylon 6,6, Nylon 4,6, Nylon 6,10, Nylon 7, Nylon 11, Nylon 12, insbesondere zu Nylon 6 und Nylon 66, führen.

40 In der Verbindung der Formel (I) stellt R eine amidbildende Gruppe R⁷ oder eine funktionelle Gruppe dar, die 1-4 gleiche oder unterschiedliche amidbildende Gruppen R⁷ trägt.

Als amidbildende Gruppe R⁷ kommen -(NHR⁹), wobei R⁹ H oder eine

45 Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen, eine Cycloalkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen oder eine Alkylengruppe mit 2 bis 20 C-Atomen dar-

stellt, oder vorzugsweise -(NH)- in Betracht. Insbesondere ist R⁷ -NH₂.

R⁷ kann auch eine Carboxylgruppe oder eine Carboxyl-Derivat-Gruppe sein. So kann R⁷ -C(O)-X bedeuten, wobei X ausgewählt ist aus der Gruppe -OH, C₁-C₃₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryloxy, -NHR¹², wobei R¹², H, C₁-C₃₀-Alkyl oder C₆-C₂₀-Aryl sein kann, -NR¹³R¹⁴, wobei R¹³ und R¹⁴ gleich oder verschieden voneinander sein können und C₁-C₃₀-Alkyl oder C₆-C₂₀-Aryl sein können und -OCOR¹⁵, wobei R¹⁵ C₁-C₃₀-Alkyl oder C₆-C₂₀-Aryl sein kann. Besonders bevorzugt ist X -OH. Sofern X ein Anhydrid -OC(O)R¹⁵ ist, kann R¹⁵ auch ein Piperidinrest sein, so daß ein symmetrisches Anhydrid entsteht.

Als R kommen C₁ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₆ - bis C₁₈ - aromatische, vorzugsweise aliphatische ungesättigte, vorzugsweise gesättigte Kohlenwasserstoffe R⁸ in Betracht, die 1-4 amidbildenden Gruppen R⁷ tragen. Trägt R⁸ mehrere Gruppen R⁷, so können diese Gruppen unterschiedlich oder vorzugsweise gleich sein.

Die Kohlenwasserstoffe R⁸ können funktionelle Gruppen, wie Ethergruppen, nichtamidbildende Amingruppen oder Säuregruppen, wie Phosphorsäure-, Phosphorsäure-, vorzugsweise Sulfonsäure-Gruppen oder deren Derivate, vorzugsweise Salze, insbesondere Alkalisalze, wie Lithium-, Natrium- oder Kalium-Salze, tragen.

25

In einer bevorzugten Ausführungsform stellt R⁸ eine C₁ - bis C₂₀ - Alkylengruppe, insbesondere eine Hexamethylengruppe, dar, die außer R⁷ keine weiteren funktionellen Gruppen aufweist.

Als R¹ kommen Alkylgruppen mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 18 C-Atomen, eine substituierte oder vorzugsweise unsubstituierte Benzylgruppe oder eine Gruppe OR⁶, wobei R⁶ eine Alkylgruppe mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 18 C-Atomen, eine substituierte oder vorzugsweise unsubstituierte Benzylgruppe oder vorzugsweise Wasserstoff darstellt, in Betracht. Ein besonders bevorzugter Rest R¹ ist H.

Geeignete Reste R², R³, R⁴ und R⁵ sind unabhängig voneinander Alkylgruppen mit 1 bis 10 C-Atomen, vorzugsweise Methyl- oder Ethyl-Gruppen, insbesondere Methylgruppen. Die Reste R², R³, R⁴ und R⁵ können unterschiedlich, vorzugsweise gleich sein.

Die mit R verknüpften Piperidin-Derivate können gleich oder unterschiedlich, vorzugsweise gleich sein.

45

Als Verbindung (I) kann eine chemische Verbindung oder ein Gemisch verschiedener Verbindungen eingesetzt werden.

Als besonders bevorzugte Verbindung der Formel (I) bzw. (II) kommt 1,6-Bis-(4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-hexan in Betracht. Diese Verbindung sowie deren Herstellung ist allgemein bekannt und beispielsweise über Aldrich Chemical Company, Inc. kommerziell erhältlich. Eine weitere besonders bevorzugte Verbindung der Formel I ist 4-Carboxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin.

10

Die zu verwendende Menge an Piperidinverbindung hängt von deren Struktur und Reaktivität ab sowie dem angestrebten Endgruppengehalt, die sich von den Piperidinverbindungen ableiten. Im allgemeinen werden Mengen im Bereich von 0,01 bis 0,70, bevorzugt 0,08 bis 0,50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an polyamidbildenden Monomeren verwendet.

Die Herstellung der Polyamide B ist an sich bekannt oder kann nach an sich bekannten Verfahren erfolgen. So kann die Polymerisation bzw. Polykondensation der Ausgangsmonomere in Gegenwart der Piperidinverbindungen I unter üblichen Verfahrensbedingungen vorgenommen werden, wobei die Umsetzung kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen kann. Die Piperidinverbindungen I können aber auch mit einem Kettenregler, wie er üblicherweise für die Herstellung von Polyamiden eingesetzt wird, kombiniert werden. Angaben zu geeigneten Verfahren finden sich z.B. in WO 95/28443, WO 99/41297 oder DE-A 198 12 135. Die Verbindung der Formel (I) wird durch Reaktion mindestens einer der amidbildenden Gruppen R⁷ an das Polyamid gebunden. Die sekundären Aminogruppen der Piperidin-Ringsysteme reagieren dabei wegen sterischer Hinderung nicht.

Komponente C

Neben den Komponenten A und B enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen von 0 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von A bis E, Verstärkungsmittel bzw. Füllstoffe. Die erfindungsgemäßen Formmassen enthalten vorzugsweise 0 bis 50, insbesondere von 0 bis 45 Gew.-% faser- oder teilchenförmige Füllstoffe oder Verstärkungsstoffe oder deren Mischungen.

40

Bevorzugte faserförmige Füll- oder Verstärkungsstoffe sind Kohlenstofffasern, Kaliumtitanatwhisker, Aramidfasern und besonders bevorzugt Glasfasern. Bei der Verwendung von Glasfasern können diese zur besseren Verträglichkeit mit dem Matrixmaterial mit einer Schlichte, bevorzugt einer Polyurethanschlichte und einem Haftvermittler ausgerüstet sein. Im allgemeinen haben die verwen-

deten Kohlenstoff- und Glasfasern einen Durchmesser im Bereich von 6 bis 20 μm .

Die Einarbeitung der Glasfasern kann sowohl in Form von Kurzglasfasern als auch in Form von Endlossträngen (Rovings) erfolgen. Im fertigen Spritzgußteil liegt die mittlere Länge der Glasfasern vorzugsweise im Bereich von 0,08 bis 0,5 mm.

Kohlenstoff- oder Glasfasern können auch in Form von Geweben, 10 Matten oder Glasseidenrovings eingesetzt werden.

Als teilchenförmige Füllstoffe eignen sich amorphe Kieselsäure, Carbonate wie Magnesiumcarbonat (Kreide), gepulverter Quarz, Glimmer, unterschiedlichste Silikate wie Tone, Muskovit, Biotit, 15 Suzoit, Zinnmaletit, Talkum, Chlorit, Phlogopit, Feldspat, Calciumsilikate wie Wollastonit oder Aluminiumsilikate wie Kaolin, besonders kalzinierter Kaolin.

Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden teilchenförmige Füllstoffe verwendet, von denen mindestens 95 Gew.-%, bevorzugt mindestens 98 Gew.-% der Teilchen einen Durchmesser (größte Ausdehnung), bestimmt am fertigen Produkt, von weniger als 45 μm , bevorzugt weniger als 40 μm aufweisen und deren sogenanntes Aspektverhältnis im Bereich von 1 bis 25, bevorzugt im 25 Bereich von 2 bis 20 liegt, bestimmt am fertigen Produkt.

Die Teilchendurchmesser können dabei z.B. dadurch bestimmt werden, daß elektronenmikroskopische Aufnahmen von Dünnschnitten der Polymermischung aufgenommen und mindestens 25, bevorzugt mindestens 50 Füllstoffteilchen für die Auswertung herangezogen werden. Ebenso kann die Bestimmung der Teilchendurchmesser über Sedimentationsanalyse erfolgen, gemäß Transactions of ASAE, Seite 491 (1983). Der Gewichtsanteil der Füllstoffe, die weniger als 40 μm beträgt kann auch mittels Siebanalyse gemessen werden. Das 35 Aspektverhältnis ist das Verhältnis von Teilchendurchmesser zu Dicke (größter Ausdehnung zu kleinster Ausdehnung).

Besonders bevorzugt werden als teilchenförmige Füllstoffe Talkum, Kaolin, wie calcinierter Kaolin oder Wollastonit oder Mischungen 40 aus zwei oder allen dieser Füllstoffe. Darunter wird Talkum mit einem Anteil von mindestens 95 Gew.-% an Teilchen mit einem Durchmesser von kleiner als 40 μm und einem Aspektverhältnis von 1,5 bis 25, jeweils bestimmt am fertigen Produkt, besonders bevorzugt. Kaolin hat bevorzugt einen Anteil von mindestens 95 45 Gew.-% an Teilchen mit einem Durchmesser von kleiner als 20 μm

und ein Aspektverhältnis von 1,2 bis 20, jeweils bestimmt am fertigen Produkt.

Komponente D

5

Optional können die erfindungsgemäßen Formmassen schlagzähmodifizierende Kautschuke D enthalten. Deren Anteil kann in weiten Bereichen variieren. Bevorzugte erfindungsgemäße Formmassen enthalten die Komponente D in Mengen von 0 bis 40, insbesondere von 0 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von A bis E. Besonders bevorzugte Formmassen enthalten von 0 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von A bis E, der Komponente D.

Als Komponente D können auch Mischungen aus zwei oder mehreren unterschiedlichen schlagzähmodifizierenden Kautschuken eingesetzt werden.

Kautschuke, die die Zähigkeit der Formmassen erhöhen, weisen im allgemeinen zwei wesentliche Merkmale auf: sie enthalten einen elastomeren Anteil, der eine Glasübergangstemperatur von weniger als -10°C, vorzugsweise von weniger als -30°C aufweist, und sie enthalten mindestens eine funktionelle Gruppe, die mit dem Polyamid bzw. Polyarylsulfon wechselwirken kann. Geeignete funktionelle Gruppen sind beispielsweise Carbonsäure-, Carbonsäureanhydrid-, Carbonsäureester-, Carbonsäureamid-, Carbonsäureimid-, Amino-, Hydroxyl-, Epoxid-, Urethan- oder Oxazolingruppen.

Bevorzugt werden als Komponente D funktionalisierte Kautschuke verwendet. Zu den bevorzugten funktionalisierten Kautschuken zählen funktionalisierte Polyolefinkautschuke, die aus folgenden Komponenten aufgebaut sind:

- d₁) 40 bis 99 Gew.-% mindestens eines α -Olefins mit 2 bis 8 C-Atomen;
- d₂) 0 bis 50 Gew.-% eines Diens;
- d₃) 0 bis 45 Gew.-% eines C₁-C₁₂-Alkylesters der Acrylsäure oder Methacrylsäure oder Mischungen derartiger Ester;
- d₄) 0 bis 40 Gew.-% einer ethylenisch ungesättigten C₂-C₂₀-Mono- oder Dicarbonsäure oder einem funktionellen Derivat einer solchen Säure;
- d₅) 1 bis 40 Gew.-% eines Epoxygruppen enthaltenden Monomeren; und

d₆) 0 bis 5 Gew.-% sonstiger radikalisch polymerisierbarer Mono-
merer.

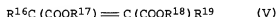
Als Beispiele für geeignete α -Olefine d₁) können Ethylen,

- 5 Propylen, 1-Butylen, 1-Pentylen, 1-Hexylen, 1-Heptylen, 1-Octylen, 2-Methylpropylen, 3-Methyl-1-butylen und 3-Ethyl-1-butylen genannt werden, wobei Ethylen und Propylen bevorzugt sind.
- 10 Als geeignete Dien-Monomere d₂) seien beispielsweise konjugierte Diene mit 4 bis 8 C-Atomen, wie Isopren und Butadien, nicht-konjugierte Diene mit 5 bis 25 C-Atomen, wie Penta-1,4-dien, Hexa-1,4-dien, Hexa-1,5-dien, 2,5-Dimethylhexa-1,5-dien und Octa-1,4-dien, cyclische Diene, wie Cyclopentadien, Cyclohexa-
- 15 diene, Cyclooctadiene und Dicyclopentadien, sowie Alkenyl-norbornene, wie 5-Ethyliden-2-norbornen, 5-Butyliden-2-norbornen, 2-Methyl-5-norbornen, 2-Isopropenyl-5-norbornen und Tricycloc-diene, wie 3-Methyltricyclo-(5.2.1.0.2.6)-3,8-decadien, oder deren Mischungen genannt. Bevorzugt werden Hexa-1,5-dien, 5-Ethyliden-norbornen und Dicyclopentadien. Der Diengehalt beträgt vorzugsweise 0,5 bis 50, insbesondere 2 bis 20 und besonders bevorzugt 3 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Olefinpolymerisats.
- 20 25 Beispiele für geeignete Ester d₃) sind Methyl-, Ethyl-, Propyl-, n-Butyl-, i-Butyl- und 2-Ethylhexyl-, Octyl- und Decylacrylate bzw. die entsprechenden Ester der Methacrylsäure. Von diesen werden Methyl-, Ethyl-, Propyl-, n-Butyl- und 2-Ethylhexylacrylat bzw. -methacrylat besonders bevorzugt.
- 30 Anstelle der Ester d₃) oder zusätzlich zu diesen können in den Olefinpolymerisaten auch säurefunktionelle und/oder latent säurefunktionelle Monomere ethylenisch ungesättigter Mono- oder Dicarbonsäuren d₄) enthalten sein.
- 35 Als Beispiele für Monomere d₄) seien Acrylsäure, Methacrylsäure, tertiäre Alkylester dieser Säuren, insbesondere tert.-Butylacrylat und Dicarbonsäuren, wie Maleinsäure und Fumarsäure, oder Derivate dieser Säuren sowie deren Monoester genannt.
- 40 Als latent säurefunktionelle Monomere sollen solche Verbindungen verstanden werden, die unter den Polymerisationsbedingungen bzw. bei der Einarbeitung der Olefinpolymerisate in die Formmassen freie Säuregruppen bilden. Als Beispiele hierfür seien Anhydride
- 45 von Dicarbonsäuren mit 2 bis 20 C-Atomen, insbesondere Maleinsäureanhydrid und tertiäre C₁-C₁₂-Alkylester der vorstehend ge-

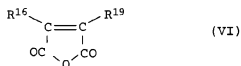
17

nannten Säuren, insbesondere tert.-Butylacrylat und tert.-Butylmethacrylat angeführt.

Ethylenisch ungesättigte Dicarbonsäuren und Anhydride d₄) sind 5 darstellbar durch folgende allgemeine Formeln V und VI:

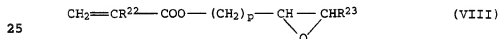
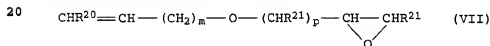


10



15 worin R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸ und R¹⁹ unabhängig voneinander für H oder C₁-C₆-Alkyl stehen.

Epoxygruppen tragende Monomere d₅) sind darstellbar durch folgende allgemeine Formeln VII und VIII



worin R²⁰, R²¹, R²² und R²³ unabhängig voneinander für H oder C₁-C₆-Alkyl stehen, m eine ganze Zahl von 0 bis 20 und p eine 30 ganze Zahl von 0 bis 10 ist.

Bevorzugt stehen R¹⁶ bis R²³ für Wasserstoff, m für den Wert 0 oder 1 und p für den Wert 1.

35 Bevorzugte Verbindungen d₄) bzw. d₅) sind Maleinsäure, Fumarsäure und Maleinsäureanhydrid bzw. Alkenylglycidylether und Vinylglycidylether.

Besonders bevorzugte Verbindungen der Formeln V und VI bzw. VII 40 und VIII sind Maleinsäure und Maleinsäureanhydrid bzw. Epoxygruppen-enthaltende Ester der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, insbesondere Glycidylacrylat und Glycidylmethacrylat.

Besonders bevorzugt sind Olefinpolymerisate aus

45

50 bis 98,9, insbesondere 60 bis 94,85 Gew.-% Ethylen, und

- 1 bis 50 insbesondere 5 bis 40 Gew.-% eines Esters der Acryl- oder Methacrylsäure
- 0,1 bis 20,0, insbesondere 0,15 bis 15 Gew.-% Glycidylacrylat und/oder Glycidylmethacrylat, Acrylsäure und/oder Maleinsäureanhydrid.
- 5

Besonders geeignete funktionalisierte Kautschuke B sind Ethylen-Methylmethacrylat-Glycidylmethacrylat-, Ethylen-Methylacrylat-Glycidylmethacrylat-,
10 Ethylen-Methylacrylat-Glycidylacrylat- und Ethylen-Methylmethacrylat-Glycidylacrylat-Polymere.

Als sonstige Monomere d₆) kommen z.B. Vinylester und Vinylether in Betracht.

15

Die Herstellung der vorstehend beschriebenen Polymere kann nach an sich bekannten Verfahren erfolgen, vorzugsweise durch statische Copolymerisation unter hohem Druck und erhöhter Temperatur.

20

Der Schmelzindex der Copolymeren liegt im allgemeinen im Bereich von 1 bis 80 g/10 min (gemessen bei 190°C und 2,16 kg Belastung).

- Als weitere Gruppe von geeigneten Kautschuken sind Kern-Schale-Pfropfkautschuke zu nennen. Hierbei handelt es sich um in Emulsion hergestellte Pfropfkautschuke, die aus mindestens einem harten und einem weichen Bestandteil bestehen. Unter einem harten Bestandteil versteht man üblicherweise ein Polymerisat mit einer Glasübergangstemperatur von mindestens 25°C, unter einem weichen Bestandteil ein Polymerisat mit einer Glasübergangstemperatur von höchstens 0°C. Diese Produkte weisen eine Struktur aus einem Kern und mindestens einer Schale auf, wobei sich die Struktur durch die Reihenfolge der Monomerenzugabe ergibt. Die weichen Bestandteile leiten sich i.a. von Butadien, Isopren, Alkylacrylaten,
30 Alkylmethacrylaten oder Siloxanen und gegebenenfalls weiteren Comonomeren ab. Geeignete Siloxankerne können beispielsweise ausgehend von cyclischen oligomeren Octamethyltetrasiloxan oder Tetravinyltetramethyltetrasiloxan hergestellt werden. Diese können beispielsweise mit γ -Mercaptopropylmethyltrimethoxysilan in einer ringöffnenden kationischen Polymerisation, vorzugsweise in Gegenwart von Sulfonsäuren, zu den weichen Siloxankernen umgesetzt werden. Die Siloxane können auch vernetzt werden, indem z.B. die Polymerisationsreaktion in Gegenwart von Silanen mit hydrolysierbaren Gruppen wie Halogen oder Alkoxygruppen wie
40 Tetraethoxysilan, Methyltrimethoxysilan oder Phenyltrimethoxysilan durchgeführt wird. Als geeignete Comonomere sind hier z.B. Styrol, Acrylnitril und vernetzende oder pfropfaktive Monomere
- 45

19

mit mehr als einer polymerisierbaren Doppelbindung wie Diallylphthalat, Divinylbenzol, Butandiol diacrylat oder Triallyl(iso)cyanurat zu nennen. Die harten Bestandteile leiten sich i.a. von Styrol, α -Methylstyrol und deren Copolymerisaten ab, wobei hier als Comonomere vorzugsweise Acrylnitril, Methacrylnitril und Methylmethacrylat aufzuführen sind.

- Bevorzugte Kern-Schale-Pfropfkautschuke enthalten einen weichen Kern und eine harte Schale oder einen harten Kern, eine erste weiche Schale und mindestens eine weitere harte Schale. Der Einbau von funktionellen Gruppen wie Carbonyl-, Carbonsäure-, Säureanhydrid-, Säureamid-, Säureimid-, Carbonsäureester-, Amino-, Hydroxyl-, Epoxi-, Oxazolin-, Urethan-, Harnstoff-, Lactam- oder Halogenbenzylgruppen, erfolgt hierbei vorzugsweise durch den Zusatz geeignet funktionalisierter Monomere bei der Polymerisation der letzten Schale. Geeignete funktionalisierte Monomere sind beispielsweise Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Mono- oder Diester oder Maleinsäure, tertiär-Butyl(meth-)acrylat, Acrylsäure, Glycidyl(meth-)acrylat und Vinyloxazolin. Der Anteil an Monomeren mit funktionellen Gruppen beträgt i.a. 0,1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 0,25 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Kern-Schale-Pfropfkautschuks. Das Gewichtsverhältnis von weichen zu harten Bestandteilen beträgt i.a. 1:9 bis 9:1, bevorzugt 3:7 bis 8:2.
- Derartige Kautschuke sind an sich bekannt und beispielsweise in der EP-A 208 187 beschrieben.

- Eine weitere Gruppe von geeigneten Schlagzähmodifiern sind thermoplastische Polyester-Elastomere. Unter Polyesterelastomeren werden dabei segmentierte Copolyetherester verstanden, die langkettige Segmente, die sich in der Regel von Poly(alkylen)etherglycolen und kurzkettige Segmente, die sich von niedermolekularen Diolen und Dicarbonsäuren ableiten, enthalten. Derartige Produkte sind an sich bekannt und in der Literatur, z.B. in der US-A 3 651 014, beschrieben. Auch im Handel sind entsprechende Produkte unter den Bezeichnungen Hytrel® (Du Pont), Arnitel® (Akzo) und Pelprene® (Toyobo Co. Ltd.) erhältlich.

- Selbstverständlich können auch Mischungen verschiedener Kautschuke eingesetzt werden.

Komponente E

Die erfindungsgemäßen Formmassen können als Komponente E Zusatzstoffe wie Verarbeitungshilfsmittel oder Mischungen unterschiedlicher Additive enthalten.

Deren Anteil beträgt im allgemeinen von 0 bis zu 40, vorzugsweise von 0 bis zu 30 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (A) bis (E).

10 Übliche Zusatzstoffe sind beispielsweise Stabilisatoren und Oxidationsverzögerer, Mittel gegen Wärmezersetzung und Zersetzung durch ultraviolettes Licht, Gleit- und Entformungsmittel, Farbstoffe und Pigmente und Weichmacher.

15 Pigmente und Farbstoffe sind allgemein in Mengen bis zu 6, bevorzugt 0,5 bis 5 und insbesondere 0,5 bis 3 Gew.-% enthalten.

Die Pigmente zur Einfärbung von Thermoplasten sind allgemein bekannt, siehe z.B. R. Gächter und H. Müller, Taschenbuch der
20 Kunststoffadditive, Carl Hanser Verlag, 1983, S. 494 bis 510. Als erste bevorzugte Gruppe von Pigmenten sind Weißpigmente zu nennen wie Zinkoxid, Zinksulfid, Bleiweiß ($2 \text{ PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$), Lithopone, Antimonweiß und Titandioxid. Von den beiden gebräuchlichsten
25 Kristallmodifikationen (Rutil- und Anatas-Typ) des Titandioxids wird insbesondere die Rutilform zur Weißfärbung der erfindungsgemäßen Formmassen verwendet.

Schwarze Farbpigmente, die erfindungsgemäß eingesetzt werden können, sind Eisenoxidschwarz (Fe_3O_4), Spinellschwarz ($\text{Cu(Cr,Fe)}_2\text{O}_4$),
30 Manganschwarz (Mischung aus Mangandioxid, Siliciumdioxid und Eisenoxid), Kobaltschwarz und Antimonschwarz sowie besonders bevorzugt Ruß, der meist in Form von Furnace- oder Gasruß eingesetzt wird (siehe hierzu G. Benzing, Pigmente für Anstrichmittel, Expert-Verlag (1988), S. 78ff).

Selbstverständlich können zur Einstellung bestimmter Farbtöne anorganische Buntpigmente wie Chromoxidgrün oder organische Buntpigmente wie Azopigmente und Phthalocyanine erfindungsgemäß ein-
40 gesetzt werden. Derartige Pigmente sind allgemein im Handel üblich.

Oxidationsverzögerer und Wärmestabilisatoren, die den thermoplastischen Massen gemäß der Erfindung zugesetzt werden
45 können, sind z.B. Halogenide von Metallen der Gruppe I des Periodensystems, z.B. Natrium-, Kalium-, Lithium-Halogenide. Weiterhin können Zinkfluorid und Zinkchlorid verwendet werden. Ferner sind

21

sterisch gehinderte Phenole, Hydrochinone, substituierte Vertreter dieser Gruppe, sekundäre aromatische Amine, gegebenenfalls in Verbindung mit phosphorhaltigen Säuren bzw. deren Salze, und Mischungen dieser Verbindungen, vorzugsweise in Konzentrationen 5 bis zu 1 Gew.%, bezogen auf das Gewicht der Mischung, einsetzbar.

Beispiele für UV-Stabilisatoren sind verschiedene substituierte Resorcline, Salicylate, Benzotriazole und Benzophenone, die im allgemeinen in Mengen bis zu 2 Gew.% eingesetzt werden.

10

Gleit- und Entformungsmittel, die in der Regel in Mengen bis zu 1 Gew.% der thermoplastischen Masse zugesetzt werden, sind Stearinsäure, Stearylalkohol, Stearinsäurealkylester und -amide sowie Ester des Pentaerythrits mit langkettigen Fettsäuren. Es können 15 auch Salze des Calciums, Zinks oder Aluminiums der Stearinsäure sowie Dialkylketone, z.B. Distearylketon, eingesetzt werden.

20

Unter den Zusatzstoffen sind auch Stabilisatoren, die die Zersetzung des roten Phosphors in Gegenwart von Feuchtigkeit und Luft-sauerstoff verhindern. Als Beispiele seien Verbindungen des Cadmiums, Zinks, Aluminiums, Zinns, Magnesiums, Mangans und Titans genannt. Besonders geeignete Verbindungen sind z.B. Oxide der genannten Metalle, ferner Carbonate oder Oxicarbonat, Hydroxide sowie Salze organischer oder anorganischer Säuren wie Acetate 25 oder Phosphate bzw. Hydrogenphosphate.

Als weitere Zusatzstoffe kommen Nukleierungsmittel wie Talkum in Betracht.

30 Komponente F

Der Anteil der Komponente F an den erfindungsgemäßen Formmassen beträgt von 0 bis 2 Gew.-%, insbesondere von 20 ppm bis 1,5 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht von A bis F. Besonders 35 bevorzugte Formmassen enthalten von 40 ppm bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von A bis F, der Komponente F.

Als Komponente F kann z.B. Kupferbromid oder Kupferjodid oder deren Mischungen eingesetzt. Bevorzugt wird Kupferjodid 40 verwendet.

Besonders bevorzugt wird die Komponente F als alleiniges Halogenid verwendet, d.h. die unter der Komponente E genannten Halogenide sind bevorzugt nicht in den erfindungsgemäßen Form- 45 massen enthalten.

22

Die erfindungsgemäßen Formmassen können nach an sich bekannten Verfahren, beispielsweise Extrusion, hergestellt werden.

- Die Formmassen können z.B. hergestellt werden, indem man die
5 Ausgangskomponenten in üblichen Mischvorrichtungen wie Schneckenextrudern, vorzugsweise Zweischneckenextrudern, Brabender-Mühlen oder Banbury-Mühlen sowie Knetern mischt und anschließend extrudiert. Üblicherweise wird das Extrudat nach der Extrusion abgekühlt und zerkleinert.
- 10 Die Reihenfolge der Mischung der Komponenten kann variiert werden, so können zwei oder ggf. drei Komponenten vorgemischt werden, es können aber auch alle Komponenten gemeinsam gemischt werden.
- 15 Besonders bevorzugt ist es, eine Vormischung aus den Komponenten B und F herzustellen und diese mit den anderen Komponenten zu mischen. Bevorzugt wird eine Schmelze der Vormischung zu der Schmelze der übrigen Komponenten zudosiert.
- 20 Um eine möglichst homogene Formmasse zu erhalten, ist eine intensive Durchmischung vorteilhaft. Dazu sind im allgemeinen mittlere Mischzeiten von 0,2 bis 30 Minuten bei Temperaturen von 280 bis 380°C erforderlich.
- 25 Die erfindungsgemäßen Formmassen zeichnen sich vor allem durch ihre Wärmealterungsbeständigkeit über lange Zeiträume aus. Insbesondere beträgt ihre Reißfestigkeit nach 1500 Stunden $\geq 85\%$ (bestimmt als Differenz der Reißfestigkeitswerte gemäß DIN 53 455 zum Zeitpunkt Null und nach Ende der Lagerung bei 180 °C) Außerdem sind sie sehr gut fließfähig. Insbesondere ist die Fließfähigkeit der erfindungsgemäßen Formmassen, die kein Kupferhalogenid F enthalten höher als die vergleichbarer Formmassen. Besonders interessant ist es, daß erfindungsgemäße Formmassen, die die Kompo-
30 nente F enthalten, Fließfähigkeiten aufweisen, die denen kupferhalogenidfreier Vergleichsformmassen entsprechen. Gleichzeitig erweichen die erfindungsgemäßen Formmassen erst bei hohen Temperaturen.
- 40 Sie eignen sich zur Herstellung von Formteilen. Die erfindungsgemäßen Formmassen eignen sich insbesondere für die Herstellung von Formteilen im Fahrzeugsektor, insbesondere im Automobilbereich. Beispielfhaft sind Saugrohre, Wasserkästen, Gehäuse, Lüftungsrohre, Befestigungsteile, Manschetten oder Lüfterräder zu
45 nennen.

Beispiele

Untersuchungsmethoden:

- 5 Die Viskositätszahl (VZ [ml/g]) der Polyarylenether wurde in 1 gew.-% iger Lösung von N-Methylpyrrolidon bei 25 °C ermittelt.

Die Viskositätszahl (VZ [ml/g]) der Polyamide wurde nach DIN 53 727 an 0,5 gew.-% iger Lösung in 96 gew.-%iger Schwefelsäure bei 10 25°C bestimmt.

Die Glasübergangstemperatur und der Schmelzpeak wurden anhand von DSC-Messungen von Proben im zweiten Aufheizzyklus bei einer Aufheizrate von 20 K/min bestimmt.

15

Der Anteil der Säuregruppen in den Copolyarylenethern wurde wie bei I.W. Parsons et. al., Polymer 34, 2836 (1993) beschrieben, durch ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt.

- 20 Die Wärmeformbeständigkeit der Proben wurde mittels der Vicat-Erweichungstemperatur (Vicat B [°C]) ermittelt. Diese wurde nach DIN 53 460 mit einer Kraft von 49,05 N und einer Temperatursteigerung von 50 K/h an Normkleinstäben ermittelt.

- 25 Die Schlagzähigkeit (a_n [kJ/m²]) wurde nach ISO 179 1eU bestimmt (Mittelwert aus 10 Messungen). Der Schlag wurde "etch-wise" durchgeführt. Die Bestimmung wurde nach Lagerung über einen Zeitraum von 1500 h bei 180 °C wiederholt.

- 30 Die Steifigkeit (E-Modul) wurde bei einer Abzugsgeschwindigkeit von 10 mm/min bei verstärkten Proben bzw. 50 mm/min bei unverstärkten Proben nach DIN 53 457 bestimmt (Mittelwert aus 10 Messungen).

- 35 Die Fließfähigkeit (MVI [ml/10]) wurde nach DIN 53 735 bei 300°C und einer Belastung von 10 kg bestimmt (Mittelwert aus 3 Messungen).

- Die Reißfestigkeit (σ_R [kN/mm²]) wurde nach DIN 53 455 bei einer 40 Abzugsgeschwindigkeit von 10 mm/min gemessen (jeweils Mittelwert aus 10 Messungen). Als Maß für die thermische Beständigkeit von verstärkten Proben wurde die prozentuale Änderung der Reißfestigkeiten vor und nach der Lagerung von Zugstäben (Höhe x Breite x Länge x Dicke: 4 x 20 x 170 x 4 mm) bei 180 °C nach 500, 1000 und 45 1500 h ermittelt.

24

Als Maß für die thermische Beständigkeit von unverstärkten Proben wurde die prozentuale Änderung der Durchstoßarbeit (ermittelt nach DIN 53 443 bei einer Geschwindigkeit von 4,5 m/s) vor und nach Lagerung von Rundscheiben (60 mm x 2 mm) bei 150 °C nach 100, 5 500 und 1000 h bestimmt.

Herstellung der Formmassen

Komponente A1

10

Als Polyarylenethersulfon A1 wurde eines mit wiederkehrenden Einheiten der Formel III₁ verwendet, Ultrason® E 2010, Handelsprodukt der BASF AG. Dieses Produkt ist charakterisiert durch eine Viskositätszahl von 54 ml/g, gemessen in 1 %-iger NMP-Lösung bei

15 25°C.

Komponente A2

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 5,742 kg Dichlordiphenylsulfon, 20 5,076 kg Dihydroxydiphenylsulfon und 305,8 g 4,4'-Di-hydroxyvaleriansäure in 29 kg N-Methylpyrrolidon gelöst und mit 2,820 kg wasserfreiem Kaliumcarbonat versetzt. Die Reaktionsmischung wurde bei einem Druck von 300 mbar unter ständigem Abdestillieren des Reaktionswassers und N-Methylpyrrolidon zunächst 1 h auf 180°C er- 25 hitzt und dann 6 h bei 190°C weiter umgesetzt.

Nach Zugabe von 40 kg N-Methylpyrrolidon wurden die anorganischen Bestandteile abfiltriert. Durch Zugabe von 300 ml Eisessig wurden basische Gruppen neutralisiert, anschließend wurde das Polymere 30 durch Fällung in Wasser isoliert. Nach 3-maliger Extraktion mit Wasser wurde das Produkt bei 140°C im Vakuum getrocknet. Es wurde ein weißes Pulver erhalten.

Der Anteil an Einheiten mit Säuregruppen wurde zu 3,0 mol-% be- 35 stimmt, die Viskositätszahl des Produkts betrug 40,2 ml/g.

Komponente A3

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 4,593 kg Dichlordiphenylsulfon, 40 4,002 kg Dihydroxydiphenylsulfon in 29 kg N-Methylpyrrolidon gelöst und mit 2,923 kg wasserfreiem Kaliumcarbonat versetzt.

Die Reaktionsmischung wurde bei einem Druck von 300 mbar unter ständigem Abdestillieren des Reaktionswassers und N-Methylpyrro- 45 lidon zunächst 1 h auf 180°C erhitzt und dann 6 h bei 190°C weiter umgesetzt.

25

Nach dieser Zeit wurden 235 g 4-Fluorphthalsäureanhydrid der Mischung zugesetzt und die Reaktion 0,2 h bei 190°C weitergeführt.

Nach Zugabe von 40 kg N-Methylpyrrolidon wurden die anorganischen Bestandteile abfiltriert, anschließend wurde das Polymere durch Fällung in Wasser isoliert. Nach 3-maliger Extraktion mit Wasser wurde das Produkt bei 160°C im Vakuum getrocknet. Es wurde ein weißes Material erhalten.

- 10 Der Gehalt an Phthalsäureanhydridendgruppen betrug 0,83 Gew.-%, die Viskositätszahl des Polyarylenethers betrug 49,7 ml/g.

Komponente B1

- 15 Als Polyamid B1 wurde ein Polyamid 6, erhalten aus ε-Caprolactam mit einer Viskositätszahl von 146 ml/g und einem Anteil von Triacetondiamin von 0,15 Gew.-% verwendet.

Komponente BV1

- 20 Als Polyamid BV1 wurde ein Polyamid 6, erhalten aus ε-Caprolactam mit einer Viskositätszahl von 250 ml/g verwendet (Ultramid®B4, Handelsprodukt der BASF AG).

25 Komponente BV2

Als Polyamid BV2 wurde ein Polyamid 6,6 erhalten aus Hexamethyldiamin und Adipinsäure, mit einer Viskositätszahl von 205 ml/g verwendet (Ultramid®A4, Handelsprodukt der BASF AG).

30

Komponente C1

Schnittglasfaser mit Polyurethanschlichte, Faserdurchmesser 10 µm.

35

Komponente C2

Schnittglasfaser mit Polyurethanschlichte, Faserdurchmesser 6 µm.

40 Komponente D1

Ethylen-Propylen-Kautschuk, der mit 0,7 Gew.-% Maleinsäure/Maleinsäureanhydrid modifiziert ist und einen MFI-Wert von 3g/10' (gemessen bei 230°C und einer Belastung von 216 kg) aufweist.

45

Komponente F: Kupferjodid

Die Komponenten wurden in einem Zweiwellenextruder bei einer Massetemperatur von 300 bis 350°C gemischt. Die Schmelze wurde 5 durch ein Wasserbad geleitet und granuliert.

Die Formmassen wurden bei 340°C verarbeitet. Die Formtemperatur war jeweils 100°C.

10 Die Zusammensetzung der Formmassen und die Ergebnisse der Prüfungen sind in den Tabellen 1 und 2 aufgeführt.

15

20

25

30

35

40

45

Tabelle 1:

	Formmasse	1	V1	2	V2	3	4
	Zusammensetzung:						
5	A1	49	49	49	49	49	35
	A2	-	-	-	-	-	-
	A3	-	-	-	-	-	-
	B1	21	-	20,99	-	10	14,99
10	BV1	-	21	-	20,99	10,99	-
	BV2	-	-	-	-	-	-
	C1	30	30	30	30	30	-
	C2	-	-				50
	F	-	-	0,01	0,01	0,01	0,01
15	Eigenschaften:						
	Vicat B [°C]	206	200	206	205	204	209
	a _n [kJ/m ²]	51	57	52	55	54	63
20	a _n [kJ/m ²] Nach 1500 h	37,2	32,4	38,0	36,6	38,9	40,0
	E-Modul [kN/mm ²]	11,7	11,7	11,8	11,8	12,1	19,0
25	MVI [ml/10']	42	28	29	19	32	23
	Reißfestigkeit [%]						
	Nach 500 h	91	87	93	91	93	94
30	Nach 1000 h	89	83	92	90	90	90
	Nach 1500 h	88	81	92	90	88	88

35

40

45

Tabelle 2:

	Formmasse	5	V3	6	7
	Zusammensetzung:				
5	A1	70	70	56	63
	A2	-	-	14	-
	A3	-	-	-	7
	B1	24,99	-	24,99	24,99
10	BV1	-	24,99	-	-
	D1	5	5	5	5
	F	0,01	0,01	0,01	0,01
	Eigenschaften:				
15	Vicat B [°C]	202	200	204	203
	ak [kJ/m ²]	6,9	6,3	16,0	20,6
	MVI [ml/10']	22	16	17	14
20	Durchstoßarbeit [%]				
	Nach 100 h	93	86	91	93
	Nach 250 h	84	72	89	92
	Nach 1000 h	72	58	84	87

Patentansprüche

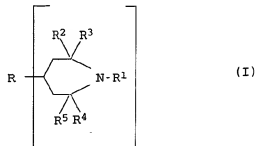
1. Formmassen, enthaltend

5

A) mindestens ein Polyarylenethersulfon,

B) mindestens ein Polyamid, enthaltend mindestens eine Endgruppe abgeleitet von einer Piperidinverbindung der allgemeinen Formel

10



15

20

worin

R eine amidbildende Gruppe R⁷ oder eine funktionelle Gruppe R⁸, die 1-4 gleiche oder unterschiedliche amidbildende Gruppen R⁷ trägt,

25

R¹ H, C₁-C₂₀-Alkyl, Cycloalkyl, Benzyl, OR⁶ mit

R⁶ H, C₁-C₂₀-Alkyl, Cycloalkyl, Benzyl

R², R³, R⁴, R⁵ unabhängig voneinander C₁-C₁₀-Alkyl, wobei R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ unterschiedlich oder gleich sein können

30

R⁷ ausgewählt ist der Gruppe bestehend aus -(NHR⁹), wobei R⁹ H, eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen, eine Cycloalkylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen oder eine Alkylengruppe mit 2 bis 20 C-Atomen ist, Carboxyl und Carboxylsäurederivate

35

sowie gewünschtenfalls darüber hinaus

C) mindestens einen Füllstoff

40

D) einen oder eine Mischung unterschiedlicher schlagzähmodifizierender Kautschuke

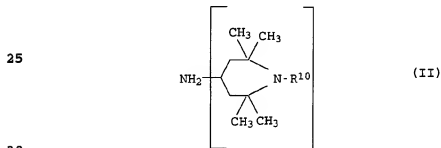
E) einen oder eine Mischung unterschiedlicher Zusatzstoffe.

45

2. Formmassen nach Anspruch 1 worin A eine Mischung aus mindestens einem Polyarylenethersulfon mit Gruppen, die sich gegenüber den Polyamiden B inert verhalten (a1) und mindestens

einem Polyarylenethersulfon, das funktionelle Gruppen enthält, die mit den Gruppen der Polyamide B reagieren können (a2) ist.

- 5 3. Formmassen nach Anspruch 1 oder 2, worin das Polyamid B ausgewählt ist aus der Gruppe Polyamid 6, Polyamid 6,6, Copolymere umfassend als Monomere Caprolactam, Hexamethylen-
 10 diamin, Adipinsäure und Copolymere umfassend als Monomere Caprolactam, Hexamethyldiamin, Terephthalsäure oder eine Mischung aus zwei oder allen dieser Polyamide ist.
4. Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 3 worin die Polyamide B mindestens eine Endgruppe abgeleitet von einer Piperdinver-
 15 bindung haben, worin R eine Gruppe der Formel
 $-NH-R^8-NH-$
 ist, worin R^8 eine Alkylengruppe mit 1 bis 20 C-Atomen bedeutet.
5. Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 4, worin die Polyamide B
 20 mindestens eine Endgruppe abgeleitet von einer Piperdinverbindung der Formel II haben



worin R^{10} H, Benzyl oder C_1 - C_{20} -Alkyl ist.

6. Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 5, worin als zusätzliche
 35 Komponente F) von 100 ppm bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von A bis E, eines Kupferhalogenids enthalten ist.
7. Verfahren zur Herstellung von Formmassen gemäß den Ansprüchen
 40 1 bis 6 durch Mischen der Komponenten und anschließende Aufarbeitung, dadurch gekennzeichnet, daß man in einem ersten Schritt eine Mischung aus den Komponenten B und F herstellt und diese in einem zweiten Schritt mit den anderen Komponenten mischt.
- 45 8. Verwendung der Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 zur Herstellung von Formteilen.

31

9. Formteile, Folien oder Fasern erhältlich aus den Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 oder hergestellt mit dem Verfahren gemäß Anspruch 7.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 01/02192

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08L81/06 C08L77/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 198 08 489 A (BASF AG) 2 September 1999 (1999-09-02) page 4, line 48 - page 6, line 66 page 7, line 7 page 7, line 16 page 7, line 35 - line 36 page 17, line 9 - line 13 page 18, line 25; claims 1,4; examples 1-4 ---	1-3, 5, 6, 8, 9
A	WO 95 28443 A (BASF AG ET AL.) 26 October 1995 (1995-10-26) cited in the application claims ---	1-9
A	WO 99 41297 A (BASF AG ET AL.) 19 August 1999 (1999-08-19) cited in the application claims ---	1-9
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex

Special categories of cited documents

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *S* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 July 2001

Date of mailing of the international search report

20/07/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office P B 5616 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2000, Tx 31 651 epo nl
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Boeker, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 01/02192

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 198 12 135 A (BASF AG) 23 September 1999 (1999-09-23) cited in the application claims -----	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/02192

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19808489 A	02-09-1999	AU 3030699 A BG 104695 A BR 9908284 A CN 1292009 T WO 9943733 A EP 1056797 A	15-09-1999 30-04-2001 31-10-2000 18-04-2001 02-09-1999 06-12-2000
WO 9528443 A	26-10-1995	DE 4413177 A DE 4429089 A AT 168711 T AU 685271 B AU 2344295 A BR 9507392 A CA 2187821 A CN 1148401 A, B CZ 9603014 A DE 59502905 D EP 0759953 A ES 2118594 T GR 3027604 T HU 76710 A, B JP 2911607 B JP 10504046 T KR 232977 B NZ 284802 A PL 316758 A	19-10-1995 22-02-1996 15-08-1998 15-01-1998 10-11-1995 16-09-1997 26-10-1995 23-04-1997 11-06-1997 27-08-1998 05-03-1997 16-09-1998 30-11-1998 28-10-1997 23-06-1999 14-04-1998 01-12-1999 26-01-1998 03-02-1997
WO 9941297 A	19-08-1999	AU 2725499 A BG 104495 A BR 9906843 A CN 1290277 T EP 1053272 A TR 200002324 T US 6150496 A	30-08-1999 31-01-2001 17-10-2000 04-04-2001 22-11-2000 21-12-2000 21-11-2000
DE 19812135 A	23-09-1999	AU 3518299 A CN 1301276 T WO 9948949 A EP 1070093 A TR 200002710 T	18-10-1999 27-06-2001 30-09-1999 24-01-2001 21-11-2000

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 01/02192

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

Kategorie:	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beiz. Anspruch Nr.
X	DE 198 08 489 A (BASF AG) 2. September 1999 (1999-09-02) Seite 4, Zeile 48 -Seite 6, Zeile 66 Seite 7, Zeile 7 Seite 7, Zeile 16 Seite 7, Zeile 35 - Zeile 36 Seite 17, Zeile 9 - Zeile 13 Seite 18, Zeile 25; Ansprüche 1,4; Beispiele 1-4 ---	1-3, 5, 6, 8, 9
A	WO 95 28443 A (BASF AG ET AL.) 26. Oktober 1995 (1995-10-26) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche ---	1-9

	---/---	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Y Siehe Anhang Patentfamilie

¹ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

¹ Veröffentlichung, die geeignet ist einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer

anderem im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden. * Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie aus dem Bericht).

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung

8 Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Abstracted in the International Research Bibliography

12. Juli 2001

20/07/2001

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Boeker, R.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Abkürzungszeichen

PCT/EP 01/02192

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 19808489	A	02-09-1999	AU	3030699 A	15-09-1999
			BG	104695 A	30-04-2001
			BR	9908284 A	31-10-2000
			CN	1292009 T	18-04-2001
			WO	9943733 A	02-09-1999
			EP	1056797 A	06-12-2000
WO 9528443	A	26-10-1995	DE	4413177 A	19-10-1995
			DE	4429089 A	22-02-1996
			AT	168711 T	15-08-1998
			AU	685271 B	15-01-1998
			AU	2344295 A	10-11-1995
			BR	9507392 A	16-09-1997
			CA	2187821 A	26-10-1995
			CN	1148401 A, B	23-04-1997
			CZ	9603014 A	11-06-1997
			DE	59502905 D	27-08-1998
			EP	0759953 A	05-03-1997
			ES	2118594 T	16-09-1998
			GR	3027604 T	30-11-1998
			HU	76710 A, B	28-10-1997
			JP	2911607 B	23-06-1999
			JP	10504046 T	14-04-1998
WO 9941297	A	19-08-1999	KR	232977 B	01-12-1999
			NZ	284802 A	26-01-1998
			PL	316758 A	03-02-1997
			AU	2725499 A	30-08-1999
			BG	104495 A	31-01-2001
			BR	9906843 A	17-10-2000
DE 19812135	A	23-09-1999	CN	1290277 T	04-04-2001
			EP	1053272 A	22-11-2000
			TR	200002324 T	21-12-2000
			US	6150496 A	21-11-2000
			AU	3518299 A	18-10-1999
			CN	1301276 T	27-06-2001
			WO	9948949 A	30-09-1999
			EP	1070093 A	24-01-2001
			TR	200002710 T	21-11-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/02192

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
A	WO 99 41297 A (BASF AG ET AL.) 19. August 1999 (1999-08-19) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche	1-9
A	DE 198 12 135 A (BASF AG) 23. September 1999 (1999-09-23) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche	1-9